

日本国特許庁

特許協力条約に基づいて国際公開された日本語特許出願

出願番号 特願平 1-504942

(平成2年4月5日発行)

Int.Cl.⁵ 識別記号

G 02 B 1/04

部門(区分) 6(2)

審査請求 未請求

予備審査請求 未請求

A1	(11) 国際公開番号 WO 89/10575 (43) 国際公開日 1989年11月28日(02.11.89)
(21) 国際出願番号 PCT/JP89/00454 (22) 国際出願日 1989年3月18日(01.03.89) (30) 優先権データ 特願昭63-105466 1988年4月30日(30.04.88) JP (71) 出願人(米国を以てすべての指定国について) 三井東圧化学株式会社 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 金村芳彦 (KANEMURA, Yoshinobu)(JP/JP) 〒244 神奈川県横浜市南区殿島町2852 Kanagawa, (JP) 佐川豊彦 (SASAGAWA, Katsuyoshi)(JP/JP) 〒223 神奈川県横浜市港北区新百合町1510 Kanagawa, (JP) 今井雅夫 (IMA I, Masao)(JP/JP) 〒246 神奈川県横浜市港北区港戸1-11-10 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 芳越士 善将 (WAKABAYASHI, Tadaishi) 〒107 東京都港区赤坂丁目9番20号 第16階ビル5階 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 AT(欧州特許), AU, BE(欧州特許), BR, CH(欧州特許), DE(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), IT(欧州特許), JP, KR, LU(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: HIGH REFRACTIVE INDEX LENS AND METHOD FOR ITS PRODUCTION (54) 発明の名称 高屈折率レンズおよびその製造法 (57) Abstract <p>This invention relates to a polysulfide resin lens and a method of its production comprising cast polymerisation of a mixture of an epoxy/episulfide resin having at least two epoxy groups and/or episulfide groups in one molecule, at least bifunctional polythiol and an internal mold releasing agent. The present invention provides a lens having excellent optical characteristics and high planar accuracy.</p>	

註 この公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

(57) 要約

本発明は、一分子中に二個以上のエポキシ基および／またはエビスルフィド基を有するエポキシ／エビスルフィド樹脂と二官能以上のポリチオールと内部離型剤の混合物を注型重合することにより得られるポリスルフィド系樹脂製レンズおよびその製造法であり、良好な光学物性と高い面精度を有するレンズを提供するものである。

技術分野

本発明はポリスルフィド系樹脂製レンズ及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、一分子中に2個以上のエポキシ基および／またはエビスルフィド基を有するエポキシ／エビスルフィド樹脂（以下、エポキシ樹脂と称する）と、2官能以上のポリチオールと内部離型剤の混合物を注型重合して得られるポリスルフィド系樹脂製レンズおよびその製造方法に関するものである。

プラスチックレンズは、無機レンズに比べて軽量で割れにくく、染色が可能のため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。

背景技術

これらの目的に現在広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビス（アリルカーボネート）（以下、D.A.C.と称す）をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であることなどの種々の特徴を有している。

れるが、D.A.C.等熱硬化性樹脂を素材とする場合には、注型成型法が用いられる。この場合、レンズとモールド型の離型性が重要であり、離型が早すぎるとレンズの表面が乱れたり、歪みが生じやすく、逆に離型が困難になるとモールド型の剥離が起こる。離型剤としてD.A.C.にリン酸ブチルを用いることが知られているが、通常はレンズの物性上、内部離型剤は用いないのが好ましいとされている。（美馬精一、ポリマーダイジェスト、3、39（1984）等）

しかし、一般にエポキシ樹脂系レンズ注型時は、レンズとモールドとの密着性が良く、通常、レンズとモールドの離型は困難である。

前述の公知のエポキシ樹脂によるレンズは、D.A.C.を用いたレンズよりも屈折率は向上するものの、まだ、不充分であったり、また、屈折率を向上させるために、分子内に多数のハロゲン原子或いは、芳香環を有する化合物を用いているために、分散が大きい、耐熱性が悪い、あるいは比重が大きいといった欠点を有している。

一方、本出願人は、エポキシ樹脂系レンズ注型時の離型性改良法としてモールドを外部離型剤で処理する方法やポリオレフィン樹脂製モールドを使用する方法を試みた。

しかしながら、モールドにフッ素やシリコン系外部

しかしながら、屈折率が無機レンズ（ $n_o = 1.52$ ）に比べ $n_o = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。この為、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

一方、高屈折率を有する樹脂として、エポキシ樹脂とアクリル酸やメタアクリル酸を反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレート化合物をラジカル重合して得られる樹脂（特開昭58-164607号等）、エポキシ樹脂を酸無水物によって硬化させた樹脂（特開昭58-164618号、同59-22001号）やそれにビニル単量体を混合して硬化させた樹脂（同58-164617号）、さらにエポキシ樹脂をフェノール性水酸基を有する芳香族系化合物で硬化させた樹脂（同63-24201号）、エポキシ樹脂のみを共重合させた樹脂（同59-93720号）が提案されている。

しかし、エポキシ樹脂をポリチオールで硬化させてレンズを得る技術は知られていなかった。

一方、プラスチックレンズは高度な面精度、光学歪み計で歪みが発見されない程の光学的均質性、高度な透明性を要求される気泡の全くない剛体である。

一般に、プラスチックレンズの加工方法として、切削研磨、熱プレス成形、注型成型、射出成型が用いら

離型剤を用いて離型膜を形成させる方法は、離型膜の厚さが一定になりやすく、従って、レンズ表面の面精度を維持することが困難なこと、離型膜の一部または全部が重合したレンズの表面や内部に移行するため、表面状態を著しく悪くすること、具体的には表面にムラを生じたりレンズが濁るなどの問題があった。それに加え、モールドを繰り返し使用するに無し、その都度、モールドの離型剤処理が必要となって、工業的なレンズ成型方法としては、煩雑な上にレンズ生産性が落ち、極めて不経済であることもわかった。一方、ポリオレフィン樹脂製モールドを使用する方法では、温度により樹脂モールドが変形するため、成型したレンズの面精度が悪く、光学レンズ、眼鏡レンズなど高度な面精度を要求される分野では、使用が難しいことがわかった。

このような状況に鑑み、本発明者らは、エポキシ樹脂と2官能以上のポリチオールと内部離型剤との混合物を注型重合して得られるポリスルフィド系樹脂製レンズが、優れた光学物性と、一般に使用されるガラスモールドを使用してモールド表面の特別な離型処理なしに高度な面精度と優れた透明性を有するレンズを工業的にも極めて効率よく製造しうることを見出し、本発明に到達した。

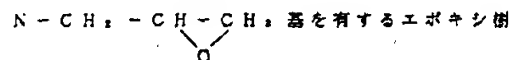
発明の開示

即ち、本発明は、一分子中に2個以上のエポキシ基および/またはエビスルフィド基を有するエポキシ樹脂と、2官能以上のポリチオールと内部酸型剤の混合物を注型重合して得られるポリスルフィド系樹脂製レンズおよびその製造方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明のエポキシ樹脂としては、たとえば次のようなものが挙げられる。

(i) アミン系エポキシ樹脂



脂で、例えば、N,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノフェニルメタン、メタ-N,N'-ジグリシジルアミノフェニルグリシジルエーテル、N,N,N',N'-テトラグリシジルテレフタルアミドなどのような、アミノ基やアミド基を有する化合物と、エピクロヒドリン、メチルエピクロヒドリン、エピブロムヒドリンなどのエピハロヒドリンとから合成される樹脂。

アミノ基を有する化合物の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、メタアミノベンジルアミン、パラアミノベンジルアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノ

フェノール系化合物の具体例としては、ハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホン、臭素化ビスフェノールA、ノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、テトラフェニルエタン、トリフェニルエタンなどが挙げられる。

(iii) アルコール系エポキシ樹脂

トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルなどのように、アルコール系化合物とエピハロヒドリンから合成することができる樹脂である。

アルコール系化合物の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジプロモネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリカプロラクトン、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリブタジエングリコール、水添ビスフェノールA、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物、ビスフェノールA・プロピレンオキシド付加物などの多価アルコール、およびこれら多価アル

シクロヘキサン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、ベンジルアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルサルファイド、ジアミノジフェニルケトン、ナフタレンジアミン、アニリン、トルイジン、メタアミノフェノール、パラアミノフェノール、アミノナフトールなどが挙げられる。

またアミド基を有する化合物の具体例としては、フタルアミド、イソフタルアミド、テレフタルアミド、ベンズアミド、トルアミド、パラヒドロキシベンズアミド、メタヒドロキシベンズアミドなどが挙げられる。

これらのアミノ基またはアミド基を有する化合物において、アミノ基又はアミド基以外のヒドロキシル基、カルボキシル基、メルカプト基などのエピハロヒドリンと反応する基を有する場合、これらのエピハロヒドリンと反応する基の一部または全部がエピハロヒドリンと反応し、エポキシ樹脂で置換されていてもよい。

(ii) フェノール系エポキシ樹脂

このタイプの樹脂は、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エポトートY0CN-220（東都化成株式会社の商品）などのように、フェノール系化合物とエピハロヒドリンから合成することができる。

コールと多価カルボン酸から作られるポリエステルポリオールなどが挙げられる。

(iv) 不飽和化合物のエポキシ化物

シクロペンタジエンエポキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、ビニルシクロヘキセンエポキシド、ユニオンカーバイド社の商品名 ERL-4221、ERL-4234、ERL-4299などで知られる不飽和化合物のエポキシ化物などが挙げられる。

(v) グリシジルエステル系エポキシ樹脂

テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステルなどのように、カルボン酸とエピハロヒドリンから合成することができる樹脂。

カルボン酸の具体例としては、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘット酸、ナジック酸、マレイン酸、フマル酸、トリメリット酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチルシクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸などの多価カルボン酸が挙げられる。

(vi) ウレタン系エポキシ樹脂

(iii) で挙げた多価アルコールとジイソシアナート

3

ジイソシアナートの具体例としてはトリレンジイソシアナート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナートなどが挙げられる。

(vii) 脂環型エポキシ樹脂

3,4-エポキシシクロヘキシル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スビロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペートなどの脂環型エポキシ樹脂などが挙げられる。

(Viii) その他のエポキシ樹脂

トリスエポキシプロピルイソシアヌレート、グリシジル(メタ)アクリレート共重合体。さらに前記したエポキシ樹脂のジイソシアナート、ジカルボン酸、多価フェノールなどによる変性樹脂などが挙げられる。

さらに (i) ~ (viii) のエポキシ樹脂のエポキシ基の一部又は全部をエピスルフィド基に変換したエポキシ樹脂が挙げられる。

これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種

以上を混合して用いてもよい。

また2官能以上のポリチオールとしては、例えば、メタンジチオール、1,2 - エタンジチオール、1,1 - プロパンジチオール、1,2 - プロパンジチオール、1,3 - プロパンジチオール、2,2 - プロパンジチオール、1,6 - ヘキサジチオール、1,2,3 - プロパントリチオール、1,1 - シクロヘキサジチオール、1,2 - シクロヘキサジチオール、2,2 - ジメチルプロパン - 1,3 - ジチオール、3,4 - ジメトキシブタン - 1,2 - ジチオール、2-メチルシクロヘキサジチオール - 2,3 - ジチオール、ビスシクロ (2,2,1) - ヘプタ - *exo* - *cis* - 2,3 - ジチオール、1,1 - ビス (メルカプトメチル) シクロヘキサジチオール、チオリンゴ酸ビス (2-メルカプトエチル)、2,3 - ジメルカプトコハク酸 (2-メルカプトエチルエステル)、2,3 - ジメルカプト - 1-プロパノール (2-メルカプトアセテート)、2,3 - ジメルカプト - 1-プロパノール (3-メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス (2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート)、1,2 - ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,3 - ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,2 - ビス (メルカプトメチル) - 1,3 - プロパンジチオール、ビス (2-メルカプトエチル) エーテル、エチレングリコールビス (2-メルカプトアセテート)、

ト)、ニチレングリコールビス(3-メルカプトプロピ
オネート)、トリメチロールプロパンビス(2-メルカ
プトアセテート)、トリメチロールプロパンビス(3-
メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトール
テトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリ
スリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネー
ト)などの脂肪族ポリチオールおよびそれらの塩素置
換体、臭素置換体等のハロゲン置換化合物、1,2-ジ
メルカプトベンゼン、1,3-ジメルカプトベンゼン、
1,4-ジメルカプトベンゼン、1,2-ビス(メルカプ
トメチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチ
ル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチル)ベン
ゼン、1,2-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、
1,3-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,4-ビ
ス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2-ビス(メル
カプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メル
カプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メル
カプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2-ビス(メル
カプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メル
カプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メル
カプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリメル
カプトベンゼン、1,2,4-トリメルカプトベンゼン、
1,3,5-トリメルカプトベンゼン、1,2,3-トリス
(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メ

メルカプトメチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,4,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)

ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、2,2'-ジメルカプトビフェニル、4,4'-ジメルカプトビフェニル、4,4'-ジメルカプトビベンジル、2,5-ナトルエンジチオール、3,4-ナトルエンジチオール、1,4-ナフタレンジチオール、1,5-ナフタレンジチオール、2,6-ナフタレンジチオール、2,7-ナフタレンジチオール、2,4-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、4,5-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、9,10-アントラセンジメタンチオール、1,3-ジ(p-メトキシフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、1,3-ジフェニルプロパン-2,2-ジチオール、フェニルメタン-1,1-ジチオール、2,4-ジ(p-メルカプトフェニル)ペンタンなどの芳香族ポリチオール、また2,5-ジクロロベンゼン-1,3-ジチオール、1,3-ジ(p-クロロフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、3,4,5-トリプロム-1,2-ジメルカプトベンゼン、2,3,4,6-テトラクロル-1,5-ビス(メルカプトメチル)ベンゼンなどの塩素置換体、臭素置換体などのハロゲン置換芳香族ポリチオール、また、2-メチルアミノ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-エチルアミノ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-アミノ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、

2-ホルホリン-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-フェノキシ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-チオベンゼンオキシ-4,6-ジチオール-syn-トリアジン、2-チオブチルオキシ-4,6-ジチオール-syn-トリアジンなどの複素環を含有したポリチオールおよびそれらの塩素置換体、臭素置換体などハロゲン置換化合物。

さらにメルカプト基以外にも硫黄原子を含有する2官能以上のポリチオールとして、例えば、

1,2-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-

-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼンなど、およびこれらの接アルキル化合物などの芳香族ポリチオール、ビス(メルカプトメチル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、ビス(メルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メルカプトメチルチオ)メタン、ビス(メルカプトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプロピル)メタン、1,2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタン、1,2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1,2-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)エタン、1,3-ビス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1,3-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2,3-ジメルカプトプロピ

ル)スルフィド、2,5-ジメルカプト-1,4-ジチアン、ビス(メルカプトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトプロピル)ジスルフィドなど、およびこれらのチオグリコール酸およびメルカプトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトエチルチオエーテルビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカプトエチルチオエーテルビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(2-

メルカプトアセテート)、1,4-ジチアン-2,5-ジ
 オールビス(3-メルカプトプロピオネート)、チオジ
 グリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、
 チオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエス
 テル)、4,4'-チオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチ
 ルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メルカ
 プトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス
 (2-メルカプトエチルエステル)、4,4'-ジチオジ
 ブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジ
 グリコール酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエス
 テル)、チオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカプ
 トプロピルエステル)、ジチオグリコール酸ビス
 (2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオジ
 プロピオン酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエス
 テル)などの脂肪酸ポリチオール、3,4'-チオフェンジ
 チオール、ビスムチオール、2,5-ジメルカプト-
 1,3,4'-チアゾアゾールなどの複素環化合物などが挙
 げられる。

さらにはこれらの増量置換体、臭素置換体などのハ
 ロゲン置換体を使用してもよい。

これらは、それぞれ単独で用いることも、又二種以
 上を混合して用いてもよい。

これら一分子中に2個以上のエポキシ基および/ま
 たはエビスルフィド基を有するエポキシ樹脂と2官能

以上のポリチオールとの使用割合は、-SH基/(グ
 リシジル基+エビスルフィド基)(官能基)モル比が
 通常、0.1~2.0の範囲内、好ましくは0.2~1.2の
 範囲内である。

本発明において用いられる内部離型剤は、界面活性
 剤、ワックス類、有機シリコン化合物、有機フッ素
 化合物があるが、好ましくは、界面活性剤が使用され
 る。

本発明において用いられる界面活性剤は、イオン型
 界面活性剤、非イオン型界面活性剤に大別つれイオン
 型界面活性剤は、アニオン型界面活性剤、カチオン型
 界面活性剤に分類される。アニオン型界面活性剤は、
 硫酸エステル系、スルホン酸エステル系、リン酸エス
 テル系があげられるが、この中でリン酸エステル系界
 面活性剤が好ましく、特に酸性リン酸エステル系アニ
 オン界面活性剤が好ましい。酸性リン酸エステル系アニ
 オン界面活性剤として、具体的には、イソプロピル
 アシッドホスヘート、ジイソプロピルアシッドホス
 ヘート、ブチルアシッドホスヘート、ジブチルアシッ
 ドホスヘート、オクチルアシッドホスヘート、シオク
 チルアシッドホスヘート、イソデシルアシッドホス
 ヘート、ジイソデシルアシッドホスヘート、ドデカ
 ノールアシッドホスヘート、ビス(トリデカノール)
 アシッドホスヘートが挙げられる。

カチオン型界面活性剤はアルキル第4級アンモニウ
 ム塩であり、アルキル第4級アンモニウムのハロゲン
 塩、リン酸塩、硫酸塩である。具体的にはクロライド
 の形で示すと、トリメチルセチルアンモニウムクロ
 ライド、トリメチルステアシルアンモニウムクロ
 ライド、ジメチルエチルセチルアンモニウムクロ
 ライド、トリエチルデシルアンモニウムクロ
 ライド、トリオクチルデシルアンモニウムクロ
 ライド、シエチルシクロヘキシルデシルアンモニ
 ウムクロライドなどが挙げられる。

非イオン界面活性剤は、ポリオキシアルキル脂肪
 酸エステル、ポリオキシアルキルエーテル、ジメチル
 ポリシロキサン基を有し、かつヒドロキシアルキル基
 又はリン酸エステル基を有するシリコン系化合物やパー
 フルオロアルキル基を有し、かつ、ヒドロキシアルキ
 ル基又はリン酸エステル基を有するフッ素系化合物で
 ある。具体的にはシリコン系化合物としては、米国ダ
 ウケミカル社のQ2-120Aがフッ素系化合物として
 は、

ユニダインDS-401 (ダイキン工業株式会社製)
 ユニダインDS-403 (ダイキン工業株式会社製)
 エフトップEF-122A (新秋田化成株式会社製)
 エフトップEF-126 (新秋田化成株式会社製)
 エフトップEF-301 (新秋田化成株式会社製)

が挙げられる。

これら内部離型剤は、単独で使用してもよく、2種
 以上とを混合して使用してもよい。これらはモノマー
 組合せ、重合条件、経済性、取り扱いの容易さより適
 宜選ばれる。内部離型剤の使用量は単独または2種以
 上の混合物としてエポキシ樹脂とポリチオールの合計
 重量に対して1~10000ppmの範囲であり、添加量が1
 ppm未満であると離型性が極端に悪化し、10000ppmを
 超えると注型重合中にモールドから離型が起こってし
 まいレンズ表面の面精度が悪化するばかりでなく得ら
 れるレンズが白濁し好ましくない。

本発明の硬化促進剤としては、エポキシ樹脂用と
 して公知のものが使用できる。例えば、第三級アミ
 ン、第三級アミン塩、第四級アンモニウム塩、金属
 塩、各種イミダゾール類である。

さらに、目的に応じて光安定剤、紫外線吸収剤、酸
 化防止剤、油溶染料、充填剤などの種々の物質を添加
 してもよい。

本発明のレンズは、注型重合により得られる。

具体的には、エポキシ樹脂と2官能以上のポリチ
 オールと内部離型剤を混合する。必要に応じて触媒そ
 の他添加剤を加え、十分に脱泡した後、均一になった
 モノマー添加剤混合物をモールド型中に注入し、重合
 させる。モールド型は、樹脂製がスケットに金属製又

屈折率、アッペ数：ブルリッヒ屈折計を用い、20℃

实施例 1

- 8 -

記載のレンズ。

- 9) 界面活性剤が非イオン型界面活性剤である請求項7記載のレンズ。
- 10) イオン型界面活性剤がアニオン型界面活性剤である請求項8記載のレンズ。
- 11) イオン型界面活性剤がカチオン型界面活性剤である請求項8記載のレンズ。
- 12) アニオン型界面活性剤がリン酸エステル系界面活性剤である請求項10記載のレンズ。
- 13) カチオン型界面活性剤がアルキル第4級アンモニウム塩である請求項11記載のレンズ。
- 14) 非イオン型界面活性剤がパーフルオロアルキル基を有し、かつ、ヒドロキシアルキル基またはリン酸エステル基を有するフッ素系非イオン型界面活性剤である請求項9記載のレンズ。
- 15) 非イオン型界面活性剤がジメチルポリシロキサン基を有し、かつ、ヒドロキシアルキル基またはリン酸エステル基を有するシリコン系非イオン型界面活性剤である請求項9記載のレンズ。
- 16) リン酸エステル系界面活性剤が酸性リン酸エステル系界面活性剤である請求項12記載のレンズ。
- 17) 酸性リン酸エステル系界面活性剤がイソプロピルアシッドホスヘート、ジイソプロピルアシッドホスヘート、ブチルアシッドホスヘート、ジブチルア

シッドホスヘート、オクチルアシッドホスヘート、

- シッドホスヘート、ジオクチルアシッドホスヘート、イソデシルアシッドホスヘート、ジイソデシルアシッドホスヘート、トリデカノールアシッドホスヘートおよびビス(トリデカノール)アシッドホスヘートからなる群より選ばれた1種または2種以上の化合物であることを特徴とする請求項16記載のレンズ。
- 18) アルキル第4級アンモニウム塩がトリメチルセチルアンモニウム、トリメチルステアリルアンモニウム、ジメチルエチルセチルアンモニウム、トリエチルドデシルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウム、ジエチルシクロヘキシルドデシルアンモニウムのハロゲン塩、リン酸塩、硫酸塩から選ばれた1種または2種以上の塩であることを特徴とする請求項13記載のレンズ。
- 19) 請求項1記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 20) 請求項2記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 21) 請求項3記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 22) 請求項4記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 23) 請求項5記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 24) 請求項6記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 25) 請求項7記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 26) 請求項8記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 27) 請求項9記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 28) 請求項10記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 29) 請求項11記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 30) 請求項12記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 31) 請求項13記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 32) 請求項14記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 33) 請求項15記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 34) 請求項16記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 35) 請求項17記載のポリスルフィド系樹脂製レンズ

シッドホスヘート、オクチルアシッドホスヘート、ジオクチルアシッドホスヘート、イソデシルアシッドホスヘート、ジイソデシルアシッドホスヘート、トリデカノールアシッドホスヘートおよびビス(トリデカノール)アシッドホスヘートからなる群より選ばれた1種または2種以上の化合物であることを特徴とする請求項16記載のレンズ。

- 18) アルキル第4級アンモニウム塩がトリメチルセチルアンモニウム、トリメチルステアリルアンモニウム、ジメチルエチルセチルアンモニウム、トリエチルドデシルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウム、ジエチルシクロヘキシルドデシルアンモニウムのハロゲン塩、リン酸塩、硫酸塩から選ばれた1種または2種以上の塩であることを特徴とする請求項13記載のレンズ。
- 19) 請求項1記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 20) 請求項2記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 21) 請求項3記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 22) 請求項4記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。
- 23) 請求項5記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。

の製造法。

- 36) 請求項18記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。

国政CT/DA/2101R24-6 (1981年10月)

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成8年(1996)10月8日

【国際公開番号】WO89/10575

【年通号数】

【出願番号】特願平1-504942

【国際特許分類第6版】

G02B 1/04 9219-2H



手続補正書

平成8年4月7日

特許庁長官 様

1. 事件の表示

平成1年 特許願 第504942号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
名称(氏名) 三井東洋化学株式会社

3. 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目9番20号
第15階和ビル5号
氏名 青木士(7021) 氏 姓
電話(3583)

4. 補正の対象

請求の範囲及び明細書。

5. 補正の内容

- 請求の範囲を明細書の通り補正する。
- 明細書第2頁第18行~19行に記載の「しかし、エポキシ樹脂をポリブタオールで硬化させてレンズを作る技術は知られていなかった。」を「しかし、これらの公知のエポキシ樹脂によるレンズは、凹凸を用いたレンズよりも屈折率は向上するものの、まだ、不十分であったり、また、屈折率を向上させるために、分子内に多数のハロゲン原子を含む、芳香環を有する化合物を用いているために、分厚が大きい、屈折率が低い、或いは比重が大きいといった欠点を有している。」に補正する。

- 明細書第2頁第20行に記載の「方、」を「ところで、」に補正する。
- 明細書第3頁第13行~第19行に記載の「前述の...している。」を削除する。
- 明細書第3頁第20行に記載の「一方、」を削除する。
- 明細書第17頁第1行に記載の「アセチド」を「1,4-ジチアソール」の間に「2,5-ビス(メルカプトメチル)-1,4-ジチアソール」を挿入する。
- 明細書第20頁第11行に記載の「白濁し好ましくない。」を「白濁する場合があり好ましくないが、この選はモノマー組成、内部構造等の種類によっても異なるため、限定的なものではない。」に補正する。

(別紙)

請求の範囲

- 1) 一分丁中に二個以上のエポキシ基および/またはエビスルフィド基を有するエポキシ/エビスルフィド樹脂と二官能以上のポリオールと内部硬化剤の混合物を往型重合することにより得られるポリスルフィド系樹脂製レンズ。
- 2) エポキシ/エビスルフィド樹脂中のエポキシ基およびエビスルフィド基の合計に対し、ポリオール中のメルカプト基のモル比が0.1～0.2である請求項1記載のレンズ。
- 3) エポキシ/エビスルフィド樹脂中のエポキシ基およびエビスルフィド基の合計に対し、ポリオール中のメルカプト基のモル比が0.2～1.2である請求項1記載のレンズ。
- 4) 内部硬化剤が界面活性剤である請求項1記載のレンズ。
- 5) 界面活性剤がイオン型界面活性剤である請求項1記載のレンズ。
- 6) 界面活性剤が非イオン型界面活性剤である請求項1記載のレンズ。
- 7) 一分丁中に二個以上のエポキシ基および/またはエビスルフィド基を有するエポキシ/エビスルフィド樹脂と二官能以上のポリオールと内部硬化剤の混合物を往型重合する請求項1記載のポリスルフィド系樹脂製レンズの製造法。